

⑤1

Int. Cl.:

C 01 b, 33/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 i, 33/14

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

**Offenlegungsschrift 2103 243**

Aktenzeichen: P 21 03 243.9

Anmeldetag: 25. Januar 1971Offenlegungstag: 3. August 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von weitgehend kugelförmigen, Kieselsäure enthaltenden Hydrogelen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Merz, Gerhard, Dr., 6710 Frankenthal;  
Gehrig, Heinz, Dr., 6842 Bürstadt;  
Chorbacher, Wilhelm, 6730 Neustadt

DT 2103243

Unser Zeichen: O.Z. 27 298 Ki/ef  
6700 Ludwigshafen, 20.1.1971

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von weitgehend kugelförmigen, Kieselsäure enthaltenden Hydrogelen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von weitgehend kugelförmigem kieselensäurehaltigen Hydrogel.

Kieselensäurehaltige Hydrogele besitzen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten und dienen z.B. insbesondere als Ausgangsprodukte für die Herstellung von hochprozentigen beständigen Kieselensäurehydrosolen oder werden durch Trocknung je nach ihrer Vorbehandlung in engporige oder weitporige Kieselgele übergeführt. So wird bekanntlich engporiges Kieselgel in stückiger oder kugeliger Form zur technischen Trocknung von Gasen eingesetzt. Außerdem werden große Mengen weitporigen Kieselgels feinvermahlen als Lackmattierungsmittel, als Antiblockmittel für Kunststoff-Folien, für Bierstabilisierung und für viele andere Zwecke verwendet. Weiterhin ist Kieselensäurehydrogel ein Einsatzstoff für die Herstellung von Katalysatoren.

Aufgrund der Vielzahl dieser Anwendungsmöglichkeiten besteht daher ein großes Interesse, Kieselensäurehydrogel auf einfache Weise in einer leicht handhabbaren Form, z.B. als Kugeln, zu erzeugen, wobei es wegen der verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten von Vorteil ist, wenn bei der Herstellung keine Verfahren benutzt werden, die eine Verunreinigung des Hydrogels zur Folge haben,

Es ist bekannt (DBP 896 189), daß man kugelförmige Kieselensäurehydrogele dadurch herstellen kann, daß man aus einem kieselensäurehaltigen Rohstoff, z.B. Wasserglas, durch Umsetzung mit einer Säure, z.B. Schwefelsäure, ein gelbildendes Kieselensäurehydrosol herstellt und dieses in Form einzelner Tropfen durch ein mit Wasser und dem Hydrosol nicht mischbares gasförmiges oder

flüssiges Medium, z.B. ein Mineralöl, hindurchleitet. Die Hydro-soltropfen nehmen dabei eine mehr oder weniger kugelförmige Ge-stalt an und verbleiben so lange in der Ölschicht, bis die Um-wandlung vom Sol in das feste Hydrogel erfolgt ist. Die nach dem aufgezeigten Verfahren hergestellten Hydrogelkugeln enthalten im allgemeinen nur ca. 10 Gew.%  $\text{SiO}_2$ . Infolge ihrer aufwendigen Herstellung und der Mineralölverunreinigung werden sie fast aus-schließlich zu Perlen für die Trocknung technischer Gase ver-arbeitet. Sofern bei diesem Verfahren die Mischung in ein gas-förmiges Medium verspritzt wird, arbeitet man so, daß man aus Wasserglas, Schwefelsäure und Aluminiumsulfat mittels einer Mischdüse zunächst Hydrosoltröpfchen mit einem Gehalt von ca. 10 Gew.% Kieselsäure und Tonerde erzeugt, die in einem mit Luft gefüllten Kessel gespritzt werden. Unter den angewandten Be-dingungen erfolgt die Umwandlung des Hydrosols zu Hydrogel inner-halb einer Sekunde, so daß die kleinen Hydrogeltröpfchen in einer Wasserschicht am Boden des Kessels aufgefangen und weiter-verarbeitet werden können.

Die bei dieser Arbeitsweise erforderliche äußerst rasche Um-wandlung vom Hydrosol in das Hydrogel ist im Dauerbetrieb nur sehr schwer zu verwirklichen, weil sich infolge der für ein solches Verfahren notwendigen Reaktionsbedingungen im Mischraum und am Düsenmund nach kurzer Zeit Verkrustungen bilden, die sich auch bei sehr kurzen Verweilzeiten und intensiver Durchmischung im Mischraum nicht vermeiden lassen. Eine stabile Fahrweise wird dadurch sehr erschwert bzw. fast unmöglich gemacht. Außer-dem ist es auf diese Weise nicht möglich, über einen längeren Zeitraum einwandfrei homogen gemischte Hydrogelkugeln zu er-halten, die sich bei entsprechender Nachbehandlung zu kugel-förmigem, engporigem Kieselgel weiterverarbeiten lassen. Die Herstellung von kugelförmigen Kieselsäurehydrogelen im gas-förmigen Medium hat deshalb bisher noch keinen Eingang in die Technik gefunden.

Es ist daher verständlich, daß in der Technik bis heute in großem Ausmaß Verfahren praktiziert werden, die ein nicht ver-unreinigtes Kieselsäurehydrogel mit bis zu 15 Gew.%  $\text{SiO}_2$  lie-fern, allerdings in stückiger Form. Bei dieser Arbeitsweise

läßt man das unbeständige Kieselsäurehydrosol zunächst zum Hydrogel erstarren und zerkleinert anschließend das kompakte Hydrogel zu Gelbruch. Oftmals müssen dabei die eingesetzten Rohstoffe Wasserglas und Schwefelsäure und das gebildete Kieselsäurehydrosol auf 5 bis 10°C gekühlt werden. Außerdem sind die Vorrichtungen für die Überführung des Hydrogels in die Splittform recht kompliziert und aufwendig.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von weitgehend kugelförmigen kieselsäurehaltigen Hydrogelen aus durch Umsetzung alkalischer kieselsäurehaltiger Rohstoffe mit sauren Lösungen erhaltenen Kieselsäurehydrosolen zu schaffen, bei dem die Kieselsäurehydrosole in einem gasförmigem Medium in Tropfenform übergeführt und zu einem kugelförmigem Hydrogel verfestigt werden, das gegebenenfalls nach einer anschließenden Alterung und/oder einem Basenaustausch gewaschen wird, wobei die Nachteile des bekannten Verfahrens vermieden werden.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man zwecks Bildung des Kieselsäurehydrosols zunächst die saure Lösung am stromaufwärts gelegenen Ende einer kontinuierlich druchströmten Mischzone einführt und den kieselsäurehaltigen Rohstoff in stromabwärtiger Richtung verteilt der sauren Lösung zuführt.

Wesentliches Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Komponenten für die Bildung des Kieselsäurehydrosols nicht unmittelbar vor dem Verspritzen zwecks Überführung des Sols in die Tropfenform zusammentreffen, sondern daß sie vorher eine Mischzone passieren. Ein weiteres wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Arbeitsweise besteht darin, daß man am stromaufwärtigen Ende der Mischzone zunächst die saure Lösung einführt und zu dieser sauren Lösung auf ihrem Wege durch die Mischzone die jeweils erforderliche Menge des kieselsäurehaltigen Rohstoffes in Teilmengen an mehreren, in axialer Richtung verteilten Mischstellen graduell zuführt oder aber auch die Zuführung über die gesamte Mischzonlänge ohne örtliche Unter-

brechung erstreckt. Dadurch wird die Schwefelsäure mit einem Teil des Wasserglases zunächst zu einem sauren Hydrosol umgesetzt, örtliche alkalische Reaktion wird vermieden und die Neutralisation des gut durchgemischten sauren Hydrosols wird zum stromabwärtigen Ende der Mischzone hin allmählich zu Ende geführt, wobei es wesentlich ist, daß keine Rückvermischung eintritt.

Die beiden Komponenten werden vorzugsweise mit Drall in die Mischzone eingeführt, indem man die Komponenten tangential in die meist zylindrisch ausgebildete Mischzone einströmen läßt. Die Einströmrichtungen können in allen Mischebenen gleich oder auch alternierend sein. Die alternierende Einführung bringt wegen der höheren Relativgeschwindigkeiten etwas bessere Durchmischungen, hat aber unter Umständen höhere örtliche Verweilzeiten zur Folge, verbunden mit der Gefahr von Rückmischungen und Verstopfungen bzw. Krustenbildung. Um diese Gefahren zu vermeiden, werden die Komponenten vorzugsweise mit Gleichdrall in die Mischzone eingeführt.

Als kieselensäurehaltige Rohstoffe dienen insbesondere Natrium- oder Kaliumwasserglaslösungen mit Konzentrationen von z.B. 10 bis 20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , die auch Feinanteile z.B. des erzeugten Gels gelöst oder suspendiert enthalten können. Als saure Lösungen kommen verdünnte Mineralsäuren, insbesondere verdünnte Schwefelsäure in Konzentrationen von 20 bis zu 35 Gew.-% in Betracht. Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß es hiernach möglich ist, die Reaktionskomponenten in Konzentrationen nahe der oberen Grenze der genannten Bereiche einzusetzen, so daß man auf diese Weise homogene Hydrogele mit einem Gehalt von bis zu 18 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  erzeugen kann, wenn man in der Mischzone Temperaturen von  $45^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Bei Kühlung des eingesetzten Wasserglases und der Schwefelsäure auf z.B. ca.  $10^\circ\text{C}$  ist es sogar möglich, glasklare Hydrogelkugeln mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von über 18 bis etwa 23 Gew.-% herzustellen. Je nach dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des herzustellenden Hydrogels können daher Temperaturen von 5 bis  $45^\circ$  eingehalten werden. Bei niedrigen Konzentrationen der beiden Ausgangskomponenten wählt man zweck-

mäßig höhere Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereichs.

Die beiden Komponenten werden in solchem Verhältnis zueinander in die Mischzone eingeführt, daß das in der Mischzone gebildete Kieselsäurehydrosol einen pH-Wert von 5 bis 10, vorzugsweise von 7 bis 9, erreicht. Innerhalb dieses Bereiches hält man zweckmäßig um so niedrigere pH-Werte ein, je höher die Konzentration der Komponenten und je höher die Temperatur ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei im folgenden anhand der Figur, in der eine für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung veranschaulicht ist, näher erläutert.

Das äußere, vorzugsweise zylindrische Gehäuse 1 ist mit zwei auf seiner Länge versetzten Rohrzuleitungen 2 für die saure Lösung und 3 für den kieselsäurehaltigen Rohstoff versehen. In diesem Gehäuse ist vorzugsweise coaxial die Mischkammer 4 angeordnet. Diese ist auf ihrer stromaufwärts gelegenen Stirnseite 5 verschlossen und hat auf ihrem äußeren Umfang einen Bund 6, der den Raum zwischen Gehäuse 1 und der Außenwand der Mischkammer 4 zwischen den beiden Rohrzuleitungen 2 und 3 in zwei Ringräume 7 und 8 aufteilt und dicht voneinander trennt. Selbstverständlich ist es auch möglich, die beiden Reaktionskomponenten der Mischkammer nicht über die beiden Ringräume, sondern direkt zuzuführen. Aus der ersten Vorkammer 7 strömt die saure Lösung durch eine oder auch mehrere, vorzugsweise tangential angeordnete Bohrungen oder Kanäle 9 in die Mischkammer 4 ein. Der kieselsäurehaltige Rohstoff gelangt von der Vorkammer 8 durch längs der Mischkammer in mehreren Querschnittsebenen ebenfalls vorzugsweise tangential angeordnete Bohrungen oder Kanäle 10 in die Mischkammer 4. Anstelle der in mehreren Querschnittebenen angeordneten Bohrungen 10 kann auch ein längs der Mischkammer sich erstreckender tangentialer Schlitz für die Zuführung des kieselsäurehaltigen Rohstoffes vorgesehen sein. Im Falle der Anordnung von einzelnen Bohrungen wird der kieselsäurehaltige Rohstoff graduell und im Falle der Anordnung eines Schlitzes längs der gesamten Mischzone ohne örtliche Unterbrechung kontinuierlich der sauren Lösung beigemischt.

Es ist im Prinzip möglich, unmittelbar hinter der letzten Zuführebene eine Düse anzuordnen, durch die das gebildete Hydrosol zwecks Tropfenbildung in ein gasförmiges Medium, das sich in dem Hydrosol nicht merklich löst, z.B. Luft, zu verspritzen. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, das gebildete Hydrosol vor seiner Verspritzung noch eine Nachmischzone ohne weitere Zufuhr des kieselensäurehaltigen Rohstoffes passieren zu lassen. Um dies zu erreichen, ist in der Mischkammer ein weiteres Gehäuse, z.B. ein Kunststoffschlauch 11, eingelegt, der mit Durchtrittsöffnungen versehen ist, die genau mit den oben erwähnten Bohrungen oder Kanälen 9 und 10 fluchten. Dieser Schlauch ragt aus der eigentlichen Mischzone noch um etwa der Länge dieser Mischzone aus ihrem stromabwärtigen Ende heraus. Dadurch wird eine sekundäre Mischkammer 12 (Nachmischkammer) gebildet, in die kein kieselensäurehaltiger Rohstoff eingeführt wird. Durch die beschriebene Ausführungsform wird ein kantenfreier Übergang zwischen der eigentlichen Mischkammer 4 und der Nachmischkammer 12 geschaffen und somit die Entstehung von Verkrustungen am Übergang wirksam verhindert.

Als Düse bzw. Spritzmundstück zum Verspritzen des gebildeten Kieselensäurehydrosols in das gasförmige Medium wird zweckmäßig ein z.B. flach, oval, nierenförmig oder ähnlich ausgebildetes Rohrstück 13 auf das stromabwärts gelegene Ende des Schlauchstückes aufgeschoben, so daß auch hier ein kantenfreier Übergang vorliegt.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dem als Nachmischkammer dienenden Teil des Schlauches an einer oder mehreren Stellen einen flachen Strömungsquerschnitt zu erteilen, um die Geschwindigkeitsumfangskomponenten zugunsten der Axialkomponenten zu reduzieren.

Die Vorrichtung kann den jeweiligen Gegebenheiten wie z.B. Menge, Konzentration und Temperatur der Ausgangsstoffe, angepaßt und auf diese Weise z.B. durch Dimensionierung der Mischkammer durch die Anordnung, Zahl, Form und Größe der Öffnungen für die Zuführung der Reaktionskomponenten optimiert werden.

Die Mischkammer soll vorteilhaft ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 5 bis 20 aufweisen. Die Länge der Mischkammer beträgt in der Regel etwa 50 bis 200mm.

Die Nachmischkammer, die zweckmäßig den gleichen Durchmesser wie die eigentliche Mischkammer aufweist, wird vorteilhaft so dimensioniert, daß Verweilzeiten von 0,01 bis 0,1 Sekunden eingehalten werden können. In Anbetracht der durchzusetzenden Mengen der Reaktionskomponenten bedeutet dies, daß die Länge der Nachmischkammer, d.h. der Kammer in der kein kieselensäurehaltiger Rohstoff zugeführt wird, etwa 100 bis 300 mm betragen kann.

Von ausschlaggebender Bedeutung für ein gutes Funktionieren der Vorrichtung ist, daß innerhalb der Mischkammern und an ihren Übergängen keine Kanten vorliegen, die Anlaß zur Ausbildung von Verkrustungen geben können.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene kugelförmige Kieselensäurehydrogel kann ohne weitere Behandlung in all den Fällen weiterverarbeitet werden, bei denen es nicht auf die Erhaltung der Kugelform ankommt. So können diese kugelförmigen Kieselensäurehydrogele nach den üblichen Methoden zu Kieselensäure-solen oder zu weitporigem Kieselgel weiterverarbeitet werden.

Will man dagegen die Hydrogelkugeln zu engporigem, z.B. als Trockenmittel geeignetem Kieselensäuregel unter Erhaltung der Kugelform weiterverarbeiten, so müssen die Hydrogelkugeln in an sich bekannter Weise einer Gelalterung und einem Basenaustausch vor der Trocknung unterworfen werden.

Dabei hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß man bei der Alterung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hydrogelkugeln nicht auf die Einhaltung der üblicherweise notwendigen tiefen Temperaturen von z.B. 5°C angewiesen ist, um bei der anschließenden Trocknung kugelförmiges engporiges Kieselensäuregel mit hoher Festigkeit und guten Trocknungseigenschaften zu erhalten. Die Alterung kann vorteilhaft auch



bei höheren Temperaturen z.B. von 15 bis 30°C vorgenommen werden, wobei eine Alterungsdauer in diesem Temperaturbereich von 5 bis 120 Minuten, vorzugsweise 5 bis 20 Minuten ausreicht. Anschließend an die Alterung wird eine Säuerung vorgenommen, d.h. das Hydrogel wird mit einer sauren Lösung, z.B. einer verdünnten Mineralsäure, die auch salzhaltig sein kann, wie z.B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, behandelt. Die Säuren haben vorteilhaft eine Konzentration von mindestens 0,8 Gew.%. Nach oben ist der Konzentration keine Grenze gesetzt, jedoch wird man aus wirtschaftlichen Gründen Konzentrationen unter 25 Gew.% bevorzugen. Die Säuerungsdauer beträgt vorteilhaft 0,5 bis 3 Stunden. Anschließend an die Säuerung wird das Hydrogel in an sich bekannter Weise, z.B. mit schwach saurem Wasser ausgewaschen und dann bei Temperaturen von 100° bis 130°C getrocknet.

Die geschilderte Arbeitsweise zur Herstellung von kugelförmigem, engporigem Kieselgel für die technische Gastrocknung ist im Vergleich zu den bisher bekannt gewordenen Methoden wesentlich einfacher. So ergibt die Verkürzung der Alterungszeit eine beachtliche Verkleinerung des betreffenden Anlageteils. Die sonst üblichen Aufwendungen für eine Kühlung des Hydrogels während des Alterungsprozesses können entfallen. Außerdem beträgt die für die Säurebehandlung notwendige Zeit nur 0,5 bis 3 Stunden, wogegen bei den in der Literatur beschriebenen Basenaustauschprozessen Behandlungszeiten von mehr als 10 Stunden nicht selten sind. Schließlich läßt sich nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ein mit einer relativ starken Säure behandeltes Hydrogel anschließend schneller salzfrei auswaschen.

#### Beispiel 1

Es wird eine in der Figur dargestellte Mischdüse mit folgenden Daten benutzt: Der Durchmesser der zylindrischen, aus einem Kunststoffschlauch gebildeten Mischkammer beträgt 14 mm, die Mischraumlänge (einschließlich Nachmischstrecke) 350 mm. Nahe der stirnseitig verschlossenen Eintrittsseite der Mischkammer ist eine tangentielle Einlaufbohrung von 4 mm Durchmesser für die Schwefelsäure angebracht. Es schliessen sich vier weitere

Bohrungen mit ebenfalls 4 mm Durchmesser und gleicher Einlauf-  
richtung für das Wasserglas an, wobei der Abstand der Bohrungen  
voneinander, in Längsrichtung der Mischkammer gemessen, 30 mm  
beträgt. Für die primäre Mischzone ist demnach das Verhältnis  
von Länge zu Durchmesser etwa gleich 10. Für die sich an-  
schließende sekundäre Mischzone liegt dieses Verhältnis bei 15.  
Als Spritzmundstück wird ein flachgedrücktes, leicht nieren-  
förmig ausgebildetes Rohrstück über das Austrittsende des Kunst-  
stoffschlauches geschoben.

Beschickt wird diese Mischvorrichtung mit 325 l/h 33 gewichts-  
prozentiger Schwefelsäure von 20°C mit einem Betriebsdruck von  
ca. 2 atü sowie 1100 l/h Wasserglas (hergestellt aus techni-  
ischem Wasserglas mit 27 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und 8 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$  durch Ver-  
dünnung mit Wasser) mit einem Litergewicht von 1,20 kg/l und  
einer Temperatur von ebenfalls 20°C mit einem Druck von eben-  
falls ca. 2 atü. In der mit dem Kunststoffschlauch ausgeklei-  
deten Mischkammer wird durch fortschreitende Neutralisation  
ein unbeständiges Hydrosol mit einem pH zwischen 7 und 8 ge-  
bildet, das bis zur vollständigen Homogenisierung noch etwa  
0,1 Sekunden in der Nachmischzone verbleibt, bevor es durch  
ein Düsenmundstück als fächerförmiger Flüssigkeitsstrahl in die  
Atmosphäre gespritzt wird. Der Strahl zerteilt sich während des  
Fluges durch die Luft in einzelne Tropfen, die infolge der Ober-  
flächenspannung weitgehend in eine kugelige Form übergehen und  
die noch während ihres Fluges innerhalb ca. einer Sekunde zu  
Hydrogelkugeln erstarren. Die Kugeln haben eine glatte Ober-  
fläche, sind glasklar, enthalten etwa 17 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und haben  
folgende Kornverteilung:

>8 mm	10 Gew.%
6 - 8 mm	45 Gew.%
4 - 6 mm	34 Gew.%
<4 mm	11 Gew.%

Selbstverständlich kann die Kornverteilung durch Verwendung  
anderer Düsenmundstücke beliebig variiert werden.

Die Hydrogelkugeln werden in einem Waschturm aufgefangen, der nahezu vollständig mit Hydrogelkugeln angefüllt ist, und in dem die Kugeln sofort ohne Alterung mit ca. 50°C warmem, ammoniakalisch gestelltem Wasser in einem kontinuierlich verlaufenden Gegenstromprozeß salzfrei gewaschen werden.

Die gewaschenen Hydrogelkugeln werden bei 200 bis 300°C getrocknet und anschließend gemahlen. Das erhaltene pulverförmige weitporige Kieselsäuregel hat eine spezifische Oberfläche von 300 bis 350 m<sup>2</sup>/g, ein spezifisches Porenvolumen von 0,8 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g und kann je nach Mahlfeinheit für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt werden.

### Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Mischdüse werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus 32 gewichtsprozentiger Schwefelsäure und Wasserglas der Dichte 1,18 Hydrogelkugeln mit 15 % SiO<sub>2</sub> erzeugt, die in neutralem Wasser von 20°C aufgefangen werden und dort 5 bis 10 Minuten zwecks Alterung verbleiben. Anschließend wird das kugelförmige Hydrogel durch Siebung in eine Kornfraktion zwischen 6 und 8 mm sowie in Über- und Unterkorn getrennt. Während der Über- und Unterkorn gemäß Beispiel 1 zu pulverförmigem, weitporigem Kieselgel weiterverarbeitet wird, wird die Nutzkornfraktion eine Stunde lang mit 5 gewichtsprozentiger Schwefelsäure von Raumtemperatur gesäuert und anschließend mit schwach schwefelsaurem Wasser von pH 2 bei Raumtemperatur salzfrei gewaschen. Nach einer 10- bis 12-stündigen Trocknung bei 100° bis 130°C in einer Wasserdampfatosphäre und einer nachfolgenden Aktivierung bei 250°C erhält man ein hartes, zu über 90 Gew.% aus unversehrten, ganzen Kugeln bestehendes Kieselgel mit folgenden Eigenschaften:

spezifische Oberfläche	805 m <sup>2</sup> /g
spezifisches Porenvolumen	0,42 cm <sup>3</sup> /g
Schüttgewicht	810 g/l
Glühverlust (bei 900°C)	6,0 %
Körnung	94 % zwischen 3 und 4 mm

Die isotherme Gleichgewichtsbeladung  $\chi$  bei 25°C beträgt bei einer relativen Luftfeuchte  $\varphi$  von

$\chi$ :	20 %	40 %	60 %	80 %
$\varphi$ :	13,9 %	25,8 %	34,6 %	38,1 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von weitgehend kugelförmigen, Kieselsäure enthaltenden Hydrogelen aus durch Umsetzung alkalischer, kieselensäurehaltiger Rohstoffe mit sauren Lösungen erhaltenen Kieselsäurehydrosolen durch Verspritzen des Kieselsäurehydrosols in Tropfenform in ein gasförmiges Medium und Verfestigung des tropfenförmigen Hydrosols während des freien Falles zu einem kugelförmigen Kieselsäurehydrogel, gegebenenfalls durch anschließende Alterung, und/oder Basenaustausch und/oder Waschen des kugelförmigen Kieselsäurehydrogels, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Bildung des Kieselsäurehydrosols zunächst die saure Lösung am stromaufwärts gelegenen Ende einer kontinuierlich durchströmten Mischzone einführt und den kieselensäurehaltigen Rohstoff in stromabwärtiger Richtung verteilt der sauren Lösung zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die saure Lösung und/oder den kieselensäurehaltigen Rohstoff tangential in die Mischzone einführt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei tangentialer Einführung der sauren Lösung und des kieselensäurehaltigen Rohstoffes beide Komponente im Gleichdrall zueinander einführt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das kugelförmige Kieselsäurehydrogel 5 bis 120 Minuten lang in wässriger Lösung bei Temperaturen von 15 bis 30°C altert, das gealterte Hydrogel 30 bis 180 Minuten lang mit einer sauren Lösung behandelt und dann in an sich bekannter Weise auswäscht.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine vorzugsweise durch ein zylindrisches Rohr gebildete Mischkammer mit auf ihrer Länge versetzten Einlauföffnungen für die saure Lösung und den kieselensäurehaltigen Rohstoff, die an ihrem stromaufwärtigen Ende stirnseitig verschlossen ist und deren stromabwärtiges Ende in einem Düsenmundstück endet.

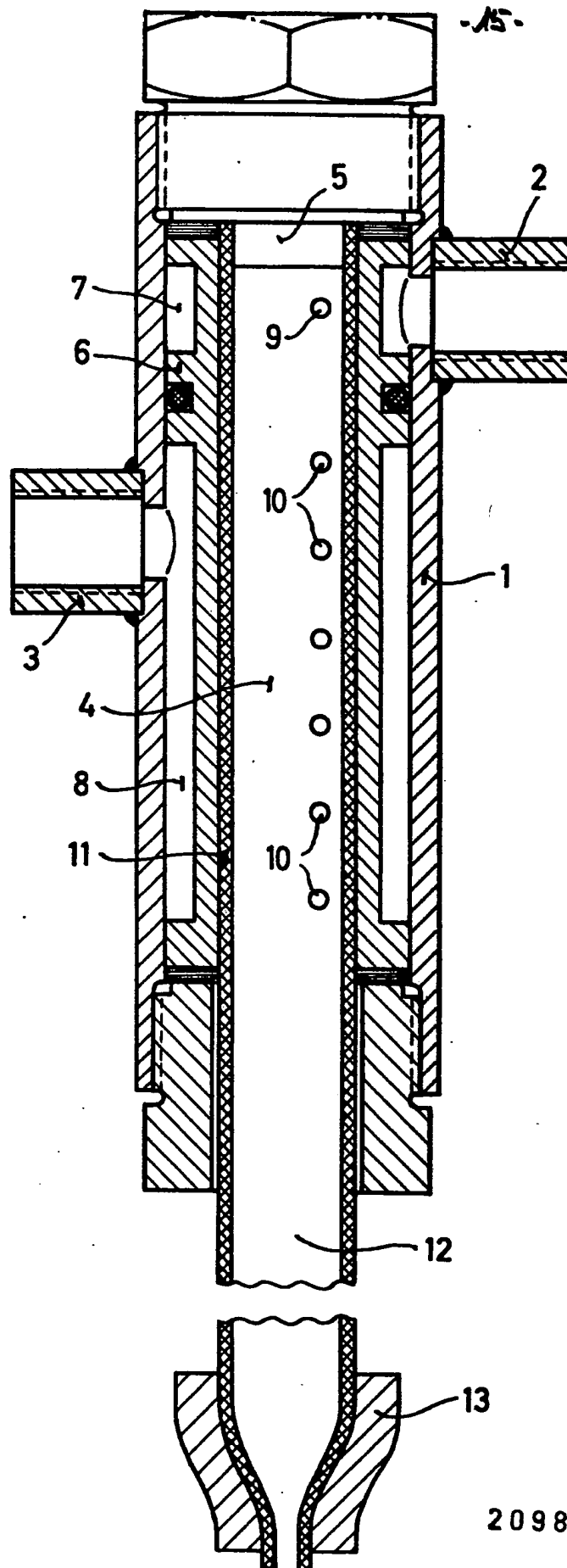
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einlauföffnungen in die Mischkammer tangential angeordnet sind.
7. Vorrichtung nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkammer mit einem Kunststoffschlauch ausgekleidet ist, der genau mit den Einlauföffnungen in die Mischkammer fluchtende Durchtritte aufweist und der in stromabwärtiger Richtung aus der Mischkammer herausragt, bevor er in das Düsenmundstück übergeht.
8. Vorrichtung nach Ansprüchen 5 bis 7, gekennzeichnet durch um das zylindrische Rohr angeordnete und durch einen Bund dicht voneinander abgetrennte Ringräume, die mit je einer Zuführungsleitung für die saure Lösung und den kieselsäurehaltigen Rohstoff versehen sind.
9. Vorrichtung nach Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einlauföffnung für den kieselsäurehaltigen Rohstoff ein in Längsrichtung der Mischkammer verlaufender, tangential einmündender Schlitz ist.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik

VH

Zeichn.

14  
Leerseite



209832/0975



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**